

**Directly producing technical highly pure lead oxide**

Patent Number: DE19544603  
Publication date: 1997-06-05  
Inventor(s): HA FERKORN GERHART (DE); KNOPF ULRICH DR ING (DE); PRAUKA GERHARD (DE)  
Applicant(s): PIOX FARBENWERK OHRDRUF GMBH (DE)  
Requested Patent: ☐ DE19544603  
Application Number: DE19951044603 19951130  
Priority Number(s): DE19951044603 19951130  
IPC Classification: C01G21/02; C01G21/06  
EC Classification: C01G21/06  
Equivalents:

---

**Abstract**

A process for directly producing technical highly pure lead oxide comprises directly oxidising liquefied lead in a reactor in a stream of air and removing. The novelty is that the liquefied lead is finely sprayed using a gas, and oxidised in the reactor in one step. An apparatus used in the above process is also claimed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 44 603 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 01 G 21/02**  
C 01 G 21/08

②1 Aktenzeichen: 195 44 603.8  
②2 Anmeldetag: 30. 11. 95  
③ Offenlegungstag: 5. 8. 97

DE 195 44 603 A 1

⑦1 Anmelder:  
PiOx Farbenwerk Ohrdruf GmbH, 99885 Ohrdruf, DE  
⑦4 Vertreter:  
Däsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 07629 Hermsdorf

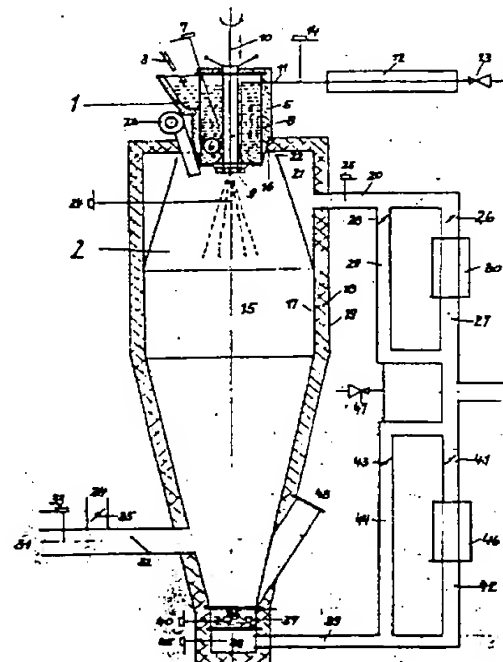
⑦2 Erfinder:  
Haferkorn, Gerhart, 10117 Berlin, DE; Knopf, Ulrich,  
Dr.-Ing., 07318 Wickersdorf, DE; Prauka, Gerhard,  
07422 Bad Blankenburg, DE

⑤4 Verfahren zur direkten Herstellung von technisch hochreinem Bleioxid und Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens

⑤7 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oxidation geschmolzenen Bleis sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zu schaffen, die ohne bewegte, mit dem geschmolzenen Blei in Berührung kommende Teile in einer einzigen Verfahrensstufe zu einem vernachlässigbaren Restbleigehalt im hergestellten Bleioxid führen.

Diese Aufgabe wird gelöst, indem flüssiges Blei durch eine Zweistoffdüse mittels eines Zerstäubungsgases feinst zerstäubt und in einem Reaktor in einem Schritt oxidiert wird. Zur Durchführung des Verfahrens dient eine Vorrichtung mit einer vertikalen Anordnung eines Reaktors, der an seinem oberen Ende die Zweistoffdüse, an seinem unteren Ende eine Wirbelschicht und seitlich über der Wirbelschicht einen Austrag aufweist. Die Gase für die Zerstäubung, für die Oxidation und für die Wirbelschicht werden getrennt in ihren Parametern steuerbar zugeführt.

Das erfindungsgemäß hergestellte Bleioxid ist beispielsweise in der chemischen und in der Glasindustrie anwendbar.



DE 195 44 603 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 97 702 023/198

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur direkten Herstellung von technisch hochreinem Bleioxid, vorzugsweise Bleiglätte  $PbO$ . Dieses Bleioxid soll vorzugsweise in der chemischen und Glasindustrie verwendbar sein. Sie betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Es sind vielfältige Verfahren zur Oxidation von Blei zu einem feinteiligen, für die jeweiligen Industrie geeigneten Bleioxid bekannt.

Soweit bei bekannten Verfahren die Oxidation des Bleis im Dampfzustand erfolgen soll (Stand der Technik zu DE 9 37 585), ist ein unverhältnismäßig hoher Energieaufwand erforderlich und, wenn die Verdampfung durch einen Lichtbogen erfolgt, entsteht ein hartes, für den oben genannten Anwendungszweck ungeeignetes Oxidpulver.

Aus Gründen des Energieersparnis hat man die Oxidationswärme der "Bleiflamme" zum Aufheizen der Bleischmelze beim Verdampfungs-Oxidations-Verfahren zu nutzen gesucht (DE 9 37 585). Diese Energiesparmaßnahme wirkt lediglich auf die Bleischmelze ein und kann keine Auswirkungen auf die Qualität des pulverigen Bleioxids.

Bei einem weiteren bekannten Verfahren treffen in einer Reaktionskammer ein eingespritzter Strahl flüssigen Bleis und ein Strahl des Oxidationsgases senkrecht aufeinander (DE 10 74 023). Dieses sowie die weiteren hier noch dargestellten Verfahren haben den grundsätzlichen Nachteil, daß bei einstufiger Anwendung des Verfahrens der Restgehalt an metallischem Blei noch zu hoch ist und eine hinsichtlich Aufbau und Betrieb aufwendige zweite oxidierende Verfahrensstufe erfordern würde, um die Qualitätsanforderungen beispielsweise der jeweiligen Industrie zu erfüllen.

Bekannte Verfahren zur Oxidation von Metallpulvern allgemein (beispielsweise DE 12 40 838) sind für die Herstellung von Bleioxid nicht typisch, da die vorherige Pulverisierung des weichen und zähen Bleis schwierig ist und bei dem leicht schmelzbaren Werkstoff einen technologischen Umweg mit erhöhtem Energiebedarf bedeutet.

Schließlich sind Verfahren und Vorrichtungen zu deren Durchführung bekannt, bei denen geschmolzenes Blei in der Reaktionskammer durch Schleudern (DE 12 68 123) oder intensives Rühren (DE 30 16 984) in mehr oder weniger fein verteilter Form dem Oxidationsgas ausgesetzt wird. Im zweitgenannten Fall erfolgt die Dosierung des geschmolzenen Bleis durch eine Zulauföffnung, die aber nicht Verteilungsfunktion einer Düse zu erfüllen vermag. Besonders nachteilig sind hierbei jedoch die mit dem Blei in Berührung kommenden, bewegten Teile der Apparatur wegen des Energieaufwandes für deren Bewegung sowie wegen ihres hohen Verschleißes im Betrieb.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oxidation geschmolzenen Bleis sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zu schaffen, die ohne bewegte, mit dem geschmolzenen Blei in Berührung kommende Teile in einer einzigen Verfahrensstufe zu einem vernachlässigbaren Restbleigehalt im hergestellten Bleioxid führen.

Diese Aufgabe wird durch die in den Patentansprüchen beschriebene Erfindung gelöst.

Zu den vorteilhaften Auswirkung der Erfindung gehört es, daß das Verfahren einstufig und damit energiesparend und leicht steuerbar ist und die Vorrichtung zur

Durchführung desselben ohne Bleibad und ohne Rührwerk im Reaktor betrieben werden kann.

Die Erfindung wird nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Die beigefügte Fig. 1 erläutert die wesentlichen Merkmale des funktionellen Aufbaus der erfindungsgemäßen Vorrichtung, wobei auch das erfindungsgemäße Verfahren erläutert wird.

Die Erfindung betrifft eine Anlage zur Oxidation von einer mittels einer Bleizerstäubungseinrichtung 1 zerstäubten Bleischmelze zu Bleioxid, vorzugsweise Bleiglätte  $PbO$ , in einem als senkrechten Schacht ausgeführten Reaktor 2.

Die Bleizerstäubungseinrichtung 1 vereinigt in kompakter Bauweise alle erforderlichen Funktionen wie die Bereitstellung der Schmelze in einem Behälter unmittelbar vor der Düse, die Dosier- und Absperreinrichtung für die Bleischmelze, die Bereitstellung des aufgeheizten Zerstäubungsgases und eine Zweistoffdüse mit Reinigungseinrichtung.

Die Beschickung der Bleizerstäubungseinrichtung 1 mit Bleischmelze erfolgt mittels einer Bleipumpe bekannter Bauart aus einem Schmelzkessel über eine Bleizuleitung 3 in ein offenes Vorfach 4. Zur Verringerung der Wandwärmeverluste ist ein Behälter 5 mit Wärmeschutzisolierung vorgesehen. Eine Heizeinrichtung 6 in Verbindung mit einem Thermoelement 7 gewährleistet die Einstellung der Bleischmelze auf eine vorbestimmte Temperatur. In der Mitte des Behälters 5 ist im Bereich der Schmelze ein Bleiabsperrenteil 8 mit einer unter dem Behälterboden angeordneten Zweistoffdüse 9 befestigt. Da Verunreinigungen der Bleischmelze nicht auszuschließen sind, ist für die Zweistoffdüse 9 eine Reinigungseinrichtung vorgesehen. Sie besteht aus einer Reinigungsnadel 10 mit einem Antrieb. Eine Zerstäubungsgaszuleitung 11 verläuft durch den Behälter 5 bis zur Zweistoffdüse 9. Das Zerstäubungsgas wird durch eine Heizeinrichtung 12 aufgeheizt. Eine Druck- und eine Temperaturregelung 13 bzw. 14 des Zerstäubungsgases werden so eingestellt, daß nach adiabatischer Entspannung in der Zweistoffdüse 9 die Temperatur der gewünschten Reaktionstemperatur entspricht. Wahlweise kann auch ein Schutzgas zum Zerstäuben eingesetzt werden, um die Oxidation der Bleischmelze innerhalb der Zweistoffdüse 9 auszuschließen.

Die Bleizerstäubungseinrichtung 1 ist konzentrisch auf einem Deckel 16 des Reaktors 2 angeordnet. Der Zerstäubungsstrahl der Zweistoffdüse 9 kann sich im einem Reaktionsraum 15 ausbreiten. Vorgeheizte Verbrennungsluft wird so in den Reaktionsraum 15 eingeführt, daß sie den Zerstäubungsstrahl umhüllt. Die Verweilzeit der Bleipartikel unter Reaktionsbedingungen in der Reaktionszone ist ausschlaggebend für die Vollständigkeit der Oxidation.

Für die überwiegend feinstzerstäubten Partikel erfolgt die vollständige Oxidation sofort während des Durchströmens des Reaktionsraumes 15. Die notwendige Verweilzeit größerer Bleipartikel wird erreicht in einer am Reaktorboden angeordneten Wirbelschicht 36 aus inertem Material, vorzugsweise Quarzsand, in einer bestimmten Korngröße. Der Reaktionsbereich 15 wird umgrenzt vom Reaktordeckel 16 und der Reaktorwand 17, die mit einer Isolierung 18 und einem Blechmantel 19 umhüllt ist. Die auf die notwendige Temperatur erhitzte Oxidationsluft wird über eine Oxidationsluftleitung 20 in einen Ringkanal 21 und schließlich über einen Ringspalt 22 in den Reaktionsraum 15 eingespeist.

Zum Aufheizen des Reaktors 2 in der Anfahrphase wird ein Gasbrenner 23 eingesetzt. Mit dem Erreichen

der Zündtemperatur im Reaktionsraum 15 beginnt das Zerstäuben der Bleischmelze. Nach erfolgter Zündung derselben kann der Brenner 23 ausgeschaltet werden.

Die Oxidation der Bleipartikel ist ein exothermer Vorgang. Um die mittels eines Thermoelements 24 gemessene Reaktionstemperatur in einem vorgeschriebenen Bereich zu halten, wird die Temperatur der zugeführten Oxidationsluft mit einem Thermoelement 25 gemessen und nach Bedarf geregelt. Die Einstellung der Oxidationslufttemperatur erfolgt durch eine Regelklappe 26 in einer Warmluftzuleitung 27 sowie durch eine Regelklappe 28 in einer Kaltluftzuleitung 29. Zur Aufheizung der Warmluft dient eine Heizeinrichtung 30.

Der Produktaustrag erfolgt im unteren Teil des Reaktors 2 oberhalb der Wirbelschicht 36. Eine Klappe 32 in einer Produktaustragsrohrleitung 31 wird in der Anfahrphase nahezu geschlossen.

Zum Schutz nachgeschalteter Filter zur Produktabscheidung wird die Austragstemperatur mittels eines Thermoelements 33 gemessen und durch Einspeisung von Kaltluft über eine in einer Kaltluftzuleitung 34 befindlichen Regelklappe 35 abgesenkt.

Bleipartikel, die so groß sind, daß sie nicht beim Durchströmen des Reaktorraumes 15 vollständig oxidieren, gelangen in die im Reaktorfuß angeordnete Wirbelschicht 36. Die Wirbelschicht 36 gewährleistet eine ausreichende Verweilzeit dieser Bleipartikel unter Reaktionsbedingungen. Die Partikel werden außerdem in der Fluidschicht zermahlen und schließlich auch über die Produktaustragsrohrleitung 31 ausgetragen. Das inerte Material der Wirbelschicht 36 verhindert das Verkleben der Bleiglätteartikel.

Die Wirbelschicht 36 wird nach unten begrenzt durch einen Rost 37 aus feingelochtem Blech. Unterhalb des Rostes ist ein Anströmkasten 38 angeordnet. Da die Wirbelluft ebenfalls als Oxidationsluft wirkt, wird sie auch auf Reaktionstemperatur aufgeheizt und über eine Wirbelluftzuleitung 39 eingeblasen.

Die Temperatur in der Wirbelschicht 36 wird durch ein Thermoelement 40 gemessen und durch eine Regelklappe 41 in einer Warmluftzuleitung 42 sowie eine Regelklappe 43 in einer Kaltluftzuleitung 44 auf Reaktionstemperatur eingestellt. Ein Thermoelement 45 erfaßt die Wirbellufttemperatur. Das Aufheizen der Wirbelluft erfolgt mittels einer Heizeinrichtung 46. Eine Verbesserung der Reaktionsbedingungen kann durch eine Sauerstoffeinspeisung 47 in die Kaltluftzuleitungen 29 und 44 für die Oxidationsluft und Wirbelluft erreicht werden.

Eine Inspektionsöffnung 48 gestattet den Zugang zum Bereich der Wirbelschicht.

Nachstehend wird ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens angegeben:

Die Schmelze wird in der Bleizerstäubungseinrichtung (1) mit einer Temperatur von  $< 700^{\circ}\text{C}$  bereitgestellt. Das Zerstäubungsgas wird auf  $800^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Der Druck des Zerstäubungsgases wird so gewählt, daß nach der Entspannung im Reaktionsraum 15 eine Temperatur von  $630$  bis  $680^{\circ}\text{C}$  gemessen wird.

Der Reaktor 2 wird auf eine Temperatur von  $630$  bis  $680^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt, bevor das Zerstäuben beginnt. Diese Temperatur ist die bevorzugte Prozeßtemperatur und wird nach erfolgter Zündung durch eine entsprechend geregelte Temperatur der zugeführten Oxidationsluft gewährleistet.

Die Temperaturführung in der Wirbelschicht 36 wird analog behandelt. Die Wirbellufttemperatur wird auf  $630$  bis  $680^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und nach Reaktionsbeginn so

geregelt, daß die Temperatur in der Wirbelschicht 36 in diesem Temperaturbereich liegt.

Die verwendete Düse zerstäubt sehr fein. Ca. 99,7 Masse-% der Bleipartikel liegen in der Korngröße  $< 50\text{ }\mu\text{m}$ . Bei einer Verweilzeit der Partikel von ca. 0,2 sec unter den genannten Temperaturbedingungen erfolgt deren vollständige Oxidation. Der verbleibende geringe Anteil größerer Teilchen wird bei ausreichender Verweilzeit in der Wirbelschicht 36 zermahlen und ebenfalls oxidiert.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Bleizerstäubungseinrichtung
- 2 Reaktor
- 3 Bleizuleitung
- 4 Vorfach
- 5 Behälter
- 6 Heizeinrichtung
- 7 Thermoelement
- 8 Bleiabsperrenteil
- 9 Zweistoffdüse
- 10 Reinigungsnadel
- 11 Zerstäubungsgaszuleitung
- 12 Heizeinrichtung
- 13 Drucksteuerung
- 14 Temperaturregler
- 15 Reaktionsraum
- 16 Reaktordeckel
- 17 Reaktorwand
- 18 Isolierung
- 19 Blechmantel
- 20 Oxidationsluftleitung
- 21 Ringkanal
- 22 Ringspalt
- 23 Gasbrenner
- 24 Thermoelement
- 25 Thermoelement
- 26 Regelklappe
- 27 Warmluftzuleitung
- 28 Regelklappe
- 29 Kaltluftzuleitung
- 30 Heizeinrichtung
- 31 Produktaustragsrohrleitung
- 32 Klappe
- 33 Thermoelement
- 34 Kaltluftzuleitung
- 35 Regelklappe
- 36 Wirbelschicht
- 37 Rost
- 38 Anströmkasten
- 39 Wirbelluftzuleitung
- 40 Thermoelement
- 41 Regelklappe
- 42 Warmluftzuleitung
- 43 Regelklappe
- 44 Kaltluftzuleitung
- 45 Thermoelement
- 46 Heizeinrichtung
- 47 Sauerstoffeinspeisung
- 48 Inspektionsöffnung

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur direkten Herstellung von technisch hochreinem Bleioxid, vorzugsweise Bleiglätte  $\text{PbO}$  mit einem Oxidgehalt über 99,9 Masse-%, bei dem flüssiges Blei in einen Reaktor eingebracht

und in diesem unter Zufuhr eines Luftstromes direkt oxidiert und ausgetragen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüssige Blei durch eine Zweistoffdüse mittels eines Zerstäubungsgases feinst zerstäubt und im Reaktor in einem Schritt 5 oxidiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 99,9% Masse-% des eingebrachten flüssigen Bleis auf einen Korndurchmesser unter 400 µm zerstäubt werden. 10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Blei der Zweistoffdüse gegenüber der Reaktionstemperatur überhitzt zugeführt wird, um die mit der Entspannung des Zerstäubungsgases verbundene adiabatische 15 Abkühlung zu kompensieren.

4. Verfahren nach einem der bisherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Blei-/Bleioxidgemisch am unteren Ende des Reaktors auf einer Wirbelschicht gehalten wird. 20

5. Verfahren nach einem der bisherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zerstäubungsgas Luft ist.

6. Verfahren nach einem der bisherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Zerstäubungsgas Stickstoff oder ein Edelgas zugesetzt ist oder es 25 daraus besteht.

7. Verfahren nach einem der bisherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem in den Reaktor eingeleiteten Luftstrom Sauerstoff zugesetzt wird. 30

8. Vorrichtung zu Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 7, gekennzeichnet durch

- einen Reaktor (2) mit einer im Verhältnis zu seinem Durchmesser großen vertikalen Ausdehnung, 35
- eine beheizte, in eine Zweistoffdüse (9) mündende Bleierzstäubungseinrichtung (1) mit der Bleischmelze am oberen Ende des Reaktors (2),
- eine Wirbelschicht (36) am unteren Ende 40 des Reaktors (2),
- eine seitlichen Austrag (31) über der Wirbelschicht (36) sowie
- hinsichtlich Gasdurchsatz, -zusammensetzung und -temperatur getrennt steuerbare Zu- 45 leitungen (11, 20, 39), welche sämtlich seitlich
- für das Zerstäubungsgas unmittelbar in der Öffnung der Zweistoffdüse (9),
- für die Oxidationsluft in einen Ringkanal (21) mit einem Ringspalt (22) konzentrisch um die Zweistoffdüse (9) herum und 50
- für die Wirbelschicht (36) unter denselben

in den Reaktionsraum (15) münden. 55

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

60

65

- Leerseite -

Fig. 1

